

FORMATION OF OXIDE SUPERCONDUCTOR (JP3110806A2)

Page 1 of 2

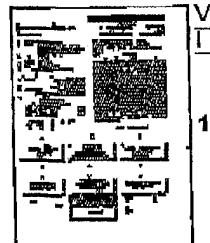
Title:JP3110806A2: FORMATION OF OXIDE SUPERCONDUCTOR

 Want to see a more descriptive title highlighting what's new about this invention?

Country:JP Japan

Kind:A

Inventor(s):TOGANO KAZUMASA
 KUMAKURA HIROAKI
 MAEDA HIROSHI
 KASE JUNICHIRO
 YANAGISAWA EIJI
 MORIMOTO TAKESHI



Applicant/Assignee:ASAHI GLASS CO LTD

Inquire Regarding
 Licensing News, Profiles, Stocks and More about this company

Issued/Filed Dates:May 10, 1991 / Sept. 26, 1989

ApplicationJP1989000248206

Number:

IPC Class:H01F 5/08;

 Interested in classification by use rather than just by description?

Priority Number(s):Sept. 26, 1989 JP1989000248206

Abstract: Purpose: To perform mechanical, electrical junction of oxide superconductor tapes by laminating a primarily sintered oxide superconductor tape and a non-superconductor tape having notches alternately and performing secondary sintering after compression of a resultant laminate.



Constitution: Primarily sintered compacts 21 of each tape like oxide superconductor and non-superconductor tapes 22 which are equipped with notches 23 and are made of silver, gold, and platinum and the like are laminated alternately. In such a case, oxide superconductors 21 which come into contact with both faces of each non-superconductor tape 22 form cavities at the notches 23 and are facing each other. When this laminate is compressed, primarily sintered compacts 31 become refined and their preciseness reduces thickness of each sintered compact and then, cavities which are found in the notches disappear. The primarily sintered compacts 31 located at upper and lower non-superconductor tapes 32 are pressed at these parts 33. Further, the compression makes crystal perform orientation to improve superconducting characteristics. Moreover, when secondary sintering is performed, the degree of coupling between crystal particles is improved. Junction which is made between oxide superconductor tapes and is superior in electrical, mechanical systems is thus obtained.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

 See a clear and precise summary of the whole patent, in understandable terms.

Family:Show known family members

Other Abstract Info:DERABS C91-182148 DERC91-182148

Foreign>Show the 1 patents that reference this one

1/28/2002

FORMATION OF OXIDE SUPERCONDUCTOR

Patent Number: JP3110806
Publication date: 1991-05-10
Inventor(s): TOGANO KAZUMASA; others: 05
Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD; others: 01
Requested Patent: JP3110806
Application Number: JP19890248206 19890926
Priority Number(s):
IPC Classification: H01F5/08
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To perform mechanical, electrical junction of oxide superconductor tapes by laminating a primarily sintered oxide superconductor tape and a non-superconductor tape having notches alternately and performing secondary sintering after compression of a resultant laminate.

CONSTITUTION:Primarily sintered compacts 21 of each tape like oxide superconductor and non-superconductor tapes 22 which are equipped with notches 23 and are made of silver, gold, and platinum and the like are laminated alternately. In such a case, oxide superconductors 21 which come into contact with both faces of each non-superconductor tape 22 form cavities at the notches 23 and are facing each other. When this laminate is compressed, primarily sintered compacts 31 become refined and their precisionness reduces thickness of each sintered compact and then, cavities which are found in the notches disappear. The primarily sintered compacts 31 located at upper and lower non-superconductor tapes 32 are pressed at these parts 33. Further, the compression makes crystal perform orientation to improve superconducting characteristics. Moreover, when secondary sintering is performed, the degree of coupling between crystal particles is improved. Junction which is made between oxide superconductor tapes and is superior in electrical, mechanical systems is thus obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-110806

⑬ Int. Cl.⁵
H 01 F 5/08識別記号 庁内整理番号
ZAA N 7301-5E

⑭ 公開 平成3年(1991)5月10日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑮ 発明の名称 酸化物超電導体の成形方法

⑯ 特 願 平1-248206

⑰ 出 願 平1(1989)9月26日

⑱ 発明者 戸 叶 一 正 茨城県つくば市竹園3-410-1

⑲ 発明者 熊 金 浩 昭 茨城県つくば市吾妻2-901-103

⑳ 発明者 前 田 弘 茨城県つくば市東2-2-5

㉑ 発明者 加 順 卓 一 郎 神奈川県横浜市港南区港南2-24-31

㉒ 発明者 柳 沢 宗 治 神奈川県横浜市泉区和泉町5626-2-206

㉓ 発明者 森 本 剛 神奈川県横浜市港南区日限山3-20-205

㉔ 出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉕ 出願人 科学技術庁金属材料技術研究所長 東京都目黒区中目黒2丁目3番12号

㉖ 代理人 弁理士 梅村 繁郎 外1名

明細書

1. 発明の名称

酸化物超電導体の成形方法

2. 特許請求の範囲

(1) (4) 酸化物超電導体粉末のテープ状成形体の一次焼結工程

(4) テープ状の酸化物超電導体成形体と切り欠き部を有する非超電導体テープヒを交互に積層する工程

(5) 構造体の周に垂直な方向に圧力を加えて圧縮し、非超電導体テープの切り欠き部において、対面する2つの酸化物超電導体を圧着させる圧縮工程

(6) 圧縮した酸化物超電導体の二次焼結工程

を含むことを特徴とする酸化物超電導体の成形方法。

(2) 請求項1の各工程を(1)(4)(5)(6)の順で行う酸化物超電導体の成形方法。

(3) 請求項1の各工程を(2)(4)(8)(2)の順で行う酸化物超電導体の成形方法。

(4) 酸化物超電導体粉末の成形方法がドクターブレード法である請求項1～3いずれか1の酸化物超電導体の成形方法。

(5) 非超電導体が、銀、金、白金、パラジウムからなる群より選ばれた1種以上からなる金属又は合金の組である請求項1～4いずれか1の酸化物超電導体の成形方法。

(6) 酸化物超電導体テープと非超電導体テープがいずれも少なくとも1カ所に半径方向に切り欠き部を有する環状であり、積層時にこの切り欠き部を順に環の周方向にずらすことにより、酸化物超電導体がコイルを形成するように積層する請求項1～5いずれか1の酸化物超電導体の成形方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、酸化物超電導体の成形方法、特にドクターブレード法などで得られたテープ材料

特開平3-110806(2)

を利用して酸化物超電導体をコイル等の形状に成型する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来の金属系や金属化合物系の超電導体においては、金属の属性を利用して線引加工を行ない、巻線によりコイル状に成型するのが一般的であった。また、強磁場発生の応用においては線引加工を利用しないコイルとして、板を溝状に巻き込むパンケーキコイル、円筒を螺旋状に切り抜くポリヘックスコイル、円盤を重ね合わせるピッターコイルなどが知られている。

近年、液体窒素温度以上で超電導転移を示す酸化物超電導体が次々と発見され、その応用のために線材やテープ材への加工方法が開発されてきた。その一例としてドクターブレード法によるテープ材料を挙げることができる。この方法は、酸化物超電導体粉末に、分散剤・結合剤・可塑剤の役割を有する有機溶媒を加えてスラリー状の原料とし、これを1~300μm程度の間隔から離型性の良好なフィルム上に連続

的に流し出すことによりグリーンシートを形成し、目的形状に加工した後、熱処理により有機溶媒の燃焼・酸化除去、酸化物超電導体の焼結を行なってテープ材料を得る方法である。また、最近焼結の途中において、中間圧縮工程を設けることにより、超電導特性の向上と可塑性の改善が図られることが明らかとなった。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、酸化物超電導体は本質的に脆いため、ドクターブレード法によるテープ材料も、多少の可塑性は有しているものの、曲げ応力に対しては非常に脆弱である。従って、補強材無しで巻継することとは困難であり、同様にパンケーキコイルに成型することも困難である。また、ドクターブレード法によるテープ材料を、ポリヘックスコイルに成型するには円筒形への成型方法と螺旋の切り抜き方法が、ピッターコイルに成型するには接合方法が問題であった。即ち、ドクターブレード法を用いて、短尺のテープ材料を作製するととは容易であったが、そ

れを長尺化し、さらにコイル等に成型する過程においては有効な成型方法が開発されておらず、それが実用化を阻む問題の一つとなっていた。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、前記問題点を解決すべく種々検討を重ねた結果テープ状に成型した酸化物超電導体を、一度焼結した後、これを重ね合せて圧縮し、さらに熱処理するとテープとテープが機械的、電気的に良好に接合できることを見出し、本発明をなすに至った。

本発明は、

- (イ) 酸化物超電導体粉末のテープ状成型体の一次焼結工程
- (ロ) テープ状の酸化物超電導体成型体と切り欠き部を有する非超電導体テープビを交互に積層する工程
- (ハ) 積層体の層に垂直な方向に圧力を加えて圧縮し、非超電導体テープの切り欠き部において、対面する2つの酸化物超電

導体を圧着させる圧縮工程

(二) 圧縮した酸化物超電導体の二次焼結工程

を含むことを特徴とする酸化物超電導体の成型方法を提供するものである。

本発明において、酸化物超電導体をテープ状に成型する方法としてドクターブレード法を用いた場合は、得られたテープの各工程での取り扱いが容易で、テープを任意の形状に切断加工することも容易であるので好ましい。圧縮成型などの方法で成型したテープも利用することができる。

本発明では、(イ) の一次焼結工程において、酸化物超電導体粉末は焼結してある程度の強度を有する焼結体となるが、この段階では焼結体にはかなりの気孔が残存し、また結晶も無配向である。テープ状に成型する際に、ドクターブレード法などのように有機化合物のバインダーを用いる場合、一次焼結の工程でこの有機化合物は、揮発あるいは焼結して取り除かれる。

特開平3-110806(3)

本発明の(d)の積層工程は、テープ状の酸化物超電導体とテープ状の非超電導体を交互に積層する工程である。(d)の工程は(c)の一次焼結工程の後で行なっても、先に行なっても良い。即ち、酸化物超電導体粉末のテープ状成型体を一次焼結した後、このテープ状の一次焼結体と非超電導体テープを積層しても良く、また、テープ状の酸化物超電導体粉末の成型体を切り欠き部を有する非超電導体テープと交互に積層した後、一次焼結を行なっても良い。後者の場合において、酸化物超電導体粉末をドクターブレード法により成型すれば、このグリーンシートは取り扱いやすいので、積層工程が容易になる。但し、一次焼結を積層した状態で行なうので、有機バインダーを用いたときは、これが充分取り除かれるよう注意する必要がある。

(d)の積層工程において用いる非超電導体テープは切り欠きを有しており、積層した際この非超電導体テープの両面に接する酸化物超電導体は、この部分においては、空隙を形成して対

面している。非超電導体としては、酸化物超電導体を使用する温度において超電導性を示さないものであれば種々のものを用いることが可能である。非超電導体として銀、金、白金、パラジウムの金属、もしくはこれらの金属の合金の箔を用いると、二次焼結時に酸化物超電導体との反応を最少限に抑えることができるので好ましい。

このようにして得られた積層体は、次に(n)の圧縮工程に移る。(n)の圧縮工程において、酸化物超電導体の一次焼結体は、圧縮されて板密になる。この工程を図を用いて説明すると以下のようなになる。

図2は、圧縮前の積層体の断面の1例である。21は酸化物超電導体の一次焼結体である。22は、非超電導体テープで切り欠き部23を有している。この部分は空隙になり、上下の酸化物超電導体の一次焼結体21が対面している。この積層体を圧縮した後の断面を示したのが図3である。図3では一次焼結体21は、板密

化して厚さが減少している。これに伴って、図2の切り欠き部23にあった空隙はなくなり、この部分23で、非超電導体の上下の一次焼結体が圧着する。22は非超電導体テープである。

非超電導体のテープの厚さが、酸化物超電導体の厚さに比べて2分の1以下の場合は、圧縮した時に酸化物超電導体の接合の程度が向上するので好ましい。また、この圧縮工程により酸化物超電導体結晶が配向し超電導特性が向上する効果もある。

本発明方法においては、圧縮工程の後に(n)の二次焼結工程を行なう。(n)の圧縮工程で、非超電導体の両面の対面する2つの酸化物超電導体は圧着しているが、それだけでは電気的な接合は不十分であり、接合部以外においても、マイクロクラック等が発生しているおそれがある。従って、そのままでは電気的および機械的特性が十分でない。二次焼結を行なうと、酸化物超電導体結晶粒子間の結合の度合いが向上し、電気的あるいは機械的特性が良好になる。

本発明において、酸化物超電導体テープを、半径方向に少なくとも1ヶ所の切り欠きを有する環状（例えばC字形）に成型し、同様な形状に非超電導体テープを成型して、図1に示すように酸化物超電導体テープ11と非超電導体テープ12を、切り欠き部13が環の周方向に順にずれるように積層することにより、コイル状の酸化物超電導体を成型することができる。環の形状は円環に限らず、全体として四角形のような角のある環でも良い。また、積層後に穴あけ加工等を行なうことでもできる。

本発明において、酸化物超電導体は特に限定されるものではなく、イットリウム系、ビスマル系、タリウム系等いずれの系にも適用できる。

【実施例】

実施例1

$\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z\text{Cu}_w\text{O}_n$ (x は酸素量)組成の酸化物超電導体仮焼粉末を、ポリビニル系のバインダー、可塑剤、分散剤とともに

特開平3-110806(4)

混合し、ドクターブレード法によって成型し、厚み 150 μm のシート状成型体を得た。このシートを外径 18mm、内径 12mm、切り欠き部の間隔 5 mm の C 字形のテープに切断し、500°C・2 h の一次焼結を行なった。こうして得られた C 型リング状テープ 46 枚を同様の形状に切り出した厚み 50 μm の銀箔 46 枚とともに、図 1 に示すように互いの切れ目をずらしながら交互に積層し、銀箔の切れ目から超電導テープどうしが接觸できるようにした。次に、中間圧縮により積層方向に 40% の一軸加圧を行ない、テープ間を圧着した。この中間圧着により積層されたリング状のテープは一体となり、持ち上げても形を崩すこととはなかった。圧着後 845°C・32 h の二次焼結を行ない、コイル状成型体を得た。こうして得られたコイル状成型体の上下に二か所ずつ端子を取り付け、77Kにおいて直流四端子法により、臨界電流を測定したところ、臨界電流値は 2.2A であった。

ずつ端子を取り付け、77Kにおいて直流四端子法により、臨界電流を測定したところ、臨界電流値は 4.5A であった。

実施例 3

$\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{x}\text{Cu}_3\text{O}_6$ (x は酸素量) 製成の酸化物超電導体仮焼粉末を、ポリビニル系のバインダー、可塑剤、分散剤とともに混合し、ドクターブレード法によって成型し、厚み 150 μm のシート状成型体を得た。このシートを直徑 18mm の円形に切断し、切り込みを入れ、外周 330° の扇形シートとした。このシートに 500°C・2 h の脱焼後、920°C・1 h の一次焼結を行なった。こうして得られた扇形シート 16 枚を同様の形状に切り出した厚み 50 μm の銀箔 16 枚とともに、互いの切れ目から超電導シートどうしが接觸できるようにした。次に中間圧縮として積層方向に 50% の一軸加圧を行ない、シート間を圧着した。この積層シートの中央にドリルを用いて、直徑 10mm の穴を空けリング状にした後、930°C・10 h の二次焼結を行ないコイル状成型

実施例 2

$\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{x}\text{Ca}_2\text{x}\text{Cu}_3\text{O}_6$ (x は酸素量) 製成の酸化物超電導体仮焼粉末を、ポリビニル系のバインダー、可塑剤、分散剤とともに混合し、ドクターブレード法によって成型し、厚み 150 μm のシート状成型体を得た。このシートを外径 18mm、内径 12mm、切り欠き部の間隔 5 mm の C 字形の 31 枚のテープに切断し、同様の形状に切り出した厚み 50 μm の銀箔 30 枚とともに、互いの切れ目をずらしながら実施例 1 と同様に交互に積層し、銀箔の切れ目から超電導テープどうしが接觸できるようにした。この積層体に対し、500°C・2 h の脱焼後、845°C・2 h の一次焼結を行なった。次に中間圧縮として積層方向に 20% の一軸加圧を行ない、テープ間を圧着した。この中間圧縮により積層されたリング状のテープは一体となり、持ち上げても形を崩すこととはなかった。圧着後 845°C・32 h の二次焼結を行ないコイル状成型体を得た。こうして得られたコイル状成型体の上下に二か所

体を得た。こうして得られたコイル状成型体の上下に二か所ずつ端子を取り付け、77Kにおいて直流四端子法により、臨界電流を測定したところ、臨界電流値は 4.2A であった。

【発明の効果】

本発明の成型方法により、テープ状の酸化物超電導体を機械的電気的に良好に接合することができる、従来困難であった形状の酸化物超電導体を得ることができる。

本発明の成型方法は、強磁界を発生させるハイブリッドマグネット用のコイルに代表される超電導コイル、電子部品等の超電導配線、磁気シールド材等、厚膜を接合して得られる超電導材料の製造に利用することができる。

従来の酸化物超電導体やテープ材料の製造においては、超電導体間の接合が困難であったため、必要とする長さを連続して生産しなくてはならず、大がかりな製造装置が必要であったが、本発明方法においては短尺のテープを接合することにより長尺化や目的とする形状への成

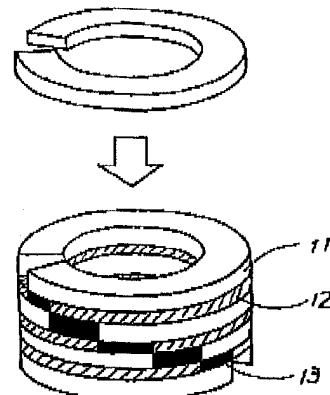
特開平3-110806(5)

圖を行なうことができるようになる。このため、製造装置の簡素化および小型化が可能となり、コストが安くなる。

4. 図面の簡単な説明

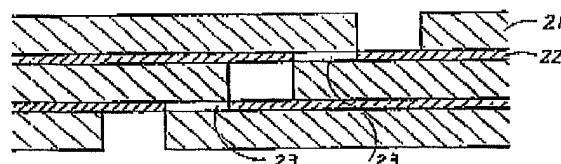
図1は、C字形に成型した酸化物超電導体テープ11とC字形に切り出した非超電導体テーブ22を交互に積層する様子を示したものである。

図2及び図3は、本発明の圧縮工程を説明するための断面図である。

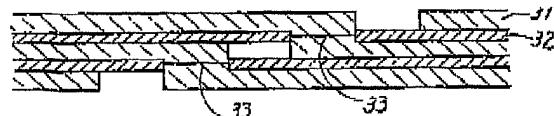


第1図

代理人 母村 1名
印



第2図



第3図